

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-514671

(P2012-514671A)

(43) 公表日 平成24年6月28日(2012.6.28)

(51) Int.Cl.

C09D 11/00 (2006.01)
C09K 9/02 (2006.01)
C07D 491/107 (2006.01)

F 1

C09D 11/00
C09K 9/02
C07D 491/107

テーマコード(参考)

4 C 0 5 0
4 J 0 3 9

C S P

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2011-544834 (P2011-544834)
(86) (22) 出願日 平成21年12月23日 (2009.12.23)
(85) 翻訳文提出日 平成23年8月5日 (2011.8.5)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2009/067825
(87) 國際公開番号 WO2010/079098
(87) 國際公開日 平成22年7月15日 (2010.7.15)
(31) 優先権主張番号 09150214.6
(32) 優先日 平成21年1月8日 (2009.1.8)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
ア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
エン (番地なし)
D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
n, G e r m a n y
(74) 代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
(74) 代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人 100112793
弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトクロミックインクの製造

(57) 【要約】

本発明は、フォトクロミックインク、溶融、冷却及び破碎によって得られたスピロピラン粉末に基づくその製造方法、及びそれによって得られたスピロピランの新規な形態に関する。フォトクロミックインクを製造するための前記方法は、a) スピロピランを250より低い温度で加熱し且つ溶融する工程、b) 溶融物を冷却して凝固したスピロピランを得る工程、c) 凝固したスピロピランを破碎して粉末を得る工程、d) 任意に、該粉末をフォトクロミックインクのためのベースを提供するバインダーに添加する工程を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

フォトクロミックインクの製造方法であって、
 a)スピロピランを250より低い温度で加熱し且つ溶融する工程、
 b)溶融物を冷却して凝固したスピロピランを得る工程、
 c)凝固したスピロピランを破碎して粉末を得る工程、及び
 d)粉末をフォトクロミックインクのためのベースを提供するバインダーに添加する工程を含む、フォトクロミックインクの製造方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法によって得られるフォトクロミックインク。 10

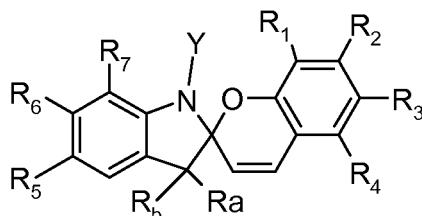
【請求項3】

バインダーが水溶性又は水分散性のアクリルポリマーである、請求項1記載の方法。

【請求項4】

スピロピランが式I:

【化1】



(I)

20

(式中、

R₁は水素、-C₁-C₁₈アルコキシ、-C₁-C₁₈アルキルチオ、ハロゲン、-C₁-C₁₈アルキル、-NO₂又はフェニル基であり；

R₂は水素、-C₁-C₁₈アルコキシ又はNO₂であり；

R₃はNO₂又はハロゲンであり；

R₄は水素、-C₁-C₁₈アルコキシ又はハロゲンであり；

R₅は水素、ハロゲン、-C₁-C₁₈アルコキシ、-COOH、-COO-C₁-C₁₈アルキル、-CF₃又はフェニルであり；

R₆は水素であるか又はR₆及びR₇が一緒になってフェニル環を形成し；

R₇が水素であり；

R_aが水素又は-C₁-C₆アルキルであり；

R_bが水素又は-C₁-C₆アルキルであるか、又はR_aと一緒に5~6員環を形成し；

Yはフェニル又はベンジルであり、その際、フェニル又はベンジル基はNO₂、フッ素、臭素、塩素、CF₃又はフェニルから選択される1つ以上の基によって置換されてよい、又は

Yは-CH₂-COO-C₁-C₁₈アルキル又は-CH₂-COOH又は-CH₂-CO-N(R₁₀)-R₉；又は-CH₂-CO-N(R₁₀)-L-N(R₁₀)CO-CH₂-であり；その際、

R₉は水素、C₁-C₁₈アルキル、フェニル、メシチルであるか、又はハロゲン、-CF₃、C₁-C₆アルキル、-C₁-C₆アルコキシ、カルボキシ、-COO-C₁-C₆アルキル、-S-フェニル又は-CO-フェニルによって1回又は2回以上置換されたフェニルであり；

R₁₀は水素、C₁-C₁₈アルキルであり；

Lは1,3フェニレン又は1,4フェニレンであり、その際、フェニレンリンカーは任意にハロゲン、-CF₃、C₁-C₁₈アルキル、-C₁-C₁₈アルコキシ、カルボキシ、-COO-C₁-C₁₈アルキル、-CONH₂、-CON(C₁-C₁₈アルキル)₂、ニトロによって1回又は2回以上置換されるか；又はLはナフタレン、ビフェニレン又はフェニレン-O-フェニレンであり、その際、ナフタレン、ビフェニレン又はフェニ

30

40

50

レン - O - フェニレンリンカーは任意にハロゲン、 - C F₃、 C₁ - C₁₈ アルキル、 - C₁ - C₁₈ アルコキシ、カルボキシ、 - C O O - C₁ - C₁₈ アルキル、 - C O N H₂ 、 - C O N (C₁ - C₁₈ アルキル)₂ 、ニトロによって1回又は2回以上置換される)の化合物である、請求項1記載の方法。

【請求項5】

スピロピランが式Iで示され、

その式中、

R₁ は水素、 - C₁ - C₁₈ アルコキシ、 - C₁ - C₁₈ アルキルチオ、ハロゲン、 - C₁ - C₁₈ アルキル、又はNO₂ であり、

R₂ は水素又は - C₁ - C₁₈ アルコキシであり、

Y はフェニル又はベンジルであり、その際、フェニル又はベンジル基はNO₂、フッ素、臭素、塩素、CF₃ 又はフェニルから選択される1つ以上の基によって置換されてよい、又は

Y は - C H₂ - C O O - C₁ - C₁₈ アルキル又は - C H₂ - C O O H 又は - C H₂ - C O - N (R₁₀) - R₉ ; 又は - C H₂ - C O - N (R₁₀) - L - N (R₁₀) C O - C H₂ - であり；その際、R₉、R₁₀ 及びL は請求項4に規定される通りであり、残りの置換基は請求項4に規定される通りである、

化合物である、請求項4記載の方法。

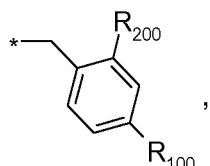
【請求項6】

スピロピランが式Iで示され、

その式中、

Y は

【化2】



であり、

R₁ はC₁ - C₆ アルコキシであり、

R₂ は水素であり、

R₃ はNO₂ であり、

R₄ は水素であり、

R₅ は水素又はC₁ - C₆ アルコキシであり、

R₆ は水素であり、

R₇ は水素であり、

R_a はメチルであり、

R_b はメチルであり、

R₁₀₀ はNO₂、臭素、フッ素又はCF₃ であり、

R₂₀₀ は水素又はフッ素である、

化合物である、請求項4記載の方法。

【請求項7】

スピロピランが式

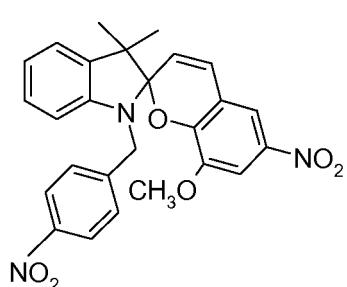
10

20

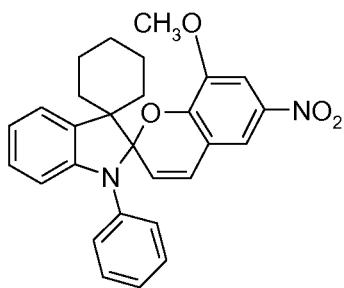
30

40

【化3】



又は



の化合物である、請求項4記載の方法。

10

【請求項8】

スピロピランが式Iで示され、

その式中、

Yは-CH₂-CORであり、R₁はC₁-C₆アルコキシ又はC₁-C₆アルキルチオであり、Rは-C₁-C₆アルコキシ又は-NHR₉であり、その際、R₉はフェニルであるか、又はハロゲン、-CF₃、C₁-C₆アルキル、-C₁-C₆アルコキシ、-S-フェニル又は-CO-フェニルによって1回又は2回以上置換されたフェニルであり、R₂は水素であり、R₃はNO₂であり、R₄は水素であり、R₅は水素であり、R₆は水素であり、R₇は水素であり、R_aはメチルであり、R_bはメチルである、

化合物である、請求項4記載の方法。

20

【請求項9】

印刷インク中への分散後に、公知の形態の同じスピロピランよりも少なくとも2倍の色の濃さを有する、粉末の形態のフォトクロミックスピロピランであって、前記粉末は、

30

a) フォトクロミックスピロピランが溶融するまで慎重に該スピロピランを加熱すること、

、

b) 溶融物を冷却して凝固したスピロピランを得ること、及び

c) 凝固したスピロピランを破碎して粉末を得ること

によって得られる、粉末の形態のフォトクロミックスピロピラン。

【請求項10】

請求項4から8までのいずれか1項に規定された式Iを有する請求項9記載のスピロピラン。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトクロミックインク、溶融し、冷却し且つ破碎することによって得られたフォトクロミックスピロピラン粉末に基づくその製造方法、及びそれによって得られたフォトクロミックスピロピランの新規な形態に関する。

【0002】

フォトクロミックインク又は染料の使用は周知である。「フォトクロミックインク」とは、UV光照射に曝露された時に色を変化させて、印刷プロセスでの使用に十分に高い色濃度を提供する、液性のインクとして形成された配合物を意味する。

【0003】

国際出願WO2005075978号(Freshpoint)は、スピロピラン、バインダーと

50

してのアクリレートポリマー、溶剤又は水及び添加剤を含む、溶剤ベース又は水ベースの印刷インクの製造を記載している。スピロピランは微粉碎された粉末として添加される。

【0004】

時間温度計用の印刷インクの製造に使用されるスピロピランは容易に分散できなければならぬ。従って、例えば、標準のビーズミルを使用する強力な粉碎によって得られる、小さい粒径のスピロピランが要求されている。この方法は少なくとも2つの欠点を有する。第1に、粉碎操作は、安定な分散液の形成を可能にするのに十分に小さい粒子を製造するために、長い粉碎時間が要求されるので、時間のかかるプロセスである。第2に、粉碎操作は、一部のスピロピランが粉碎の間にその色を不可逆的に変化させてるので、全てのスピロピランに使用することができない。

10

【0005】

良好な分散性が、高い色の濃さを得るために必要とされている。水性及び溶剤ベース系での使用が所望されている。

【0006】

本発明の根底にある課題は、粉碎時間を削減し、且つ高い色の濃さを有する着色スピロピランに容易に転化できる、容易に活性可能なスピロピランを製造することである。「容易に活性可能な」又は「容易に転化される」とは、UV光へのごく短時間の曝露が要求されていることを意味する。

20

【0007】

溶融及び再凝固後のスピロピランが、粉碎によって得られる破碎したスピロピランと比較して異なる特性を示すことが分かった。第1に、強力な粉碎をしないでスピロピラン粉末と基本インク配合物とを合わせることが可能である。第2に、非常に高い色の濃さがUV光による活性後に得られる。同じ色の濃さを達成するために、粉碎したスピロピランは、溶融／再凝固した生成物よりも長いUV光による曝露時間（約10倍長い）を必要としている。

【0008】

従って、本発明は、フォトクロミックインクの製造方法であって、
 a) スピロピラン、即ち、フォトクロミックスピロピランを250℃より低い温度で加熱し且つ溶融する工程、即ち、溶融するまでフォトクロミックスピロピランを加熱する工程、
 b) 溶融物を冷却して凝固したスピロピランを得る工程、
 c) 凝固したスピロピランを破碎して粉末を得る工程、
 d) 任意に、該粉末を、フォトクロミックインクのためのベースを提供するバインダーに添加する工程

30

を含む、フォトクロミックインクの製造方法に関する。

【0009】

本発明は更に、請求項1の方法に従って得られるフォトクロミックインクに関する。

【0010】

本発明は更に、印刷インク中への分散後に、公知の形態の同じスピロピランよりも少なくとも2倍の色の濃さを有する、粉末の形態のフォトクロミックスピロピランに関し、前記粉末は、

40

- a) 250℃より低い温度でフォトクロミックスピロピランを加熱し且つ溶融すること、即ち、溶融するまで慎重にスピロピランを加熱すること、
 - b) 溶融物を冷却して凝固したスピロピランを得ること、及び
 - c) 凝固したスピロピランを破碎して粉末を得ること
- によって得られる。

【0011】

新規な形態のスピロピランの固有の特性の理由は完全に明らかではない。これは粒径による場合もある。同等の粒径のスピロピランは、例えば、粉碎操作での小さい粒子の再凝固のために従来の方法によって利用できない場合もある。

50

【0012】

本方法は、種々のインク配合物に使用できる、粉末形態の容易に活性可能な時間温度計の製造を可能にする。

【0013】

スピロピランの分解温度は250より低い、即ち、これまで本発明者らによって試験された全てのスピロピランは、少なくとも250より低い温度で又は遙かに低い温度で分解し始めている。本発明の方法による色の濃さが、分解による本発明のスピロピランの損失の補償を上回って向上するために、ある程度の、例えば、20%、30%、40%又は更に50%までの分解が許容されている。しかしながら、一部のスピロピランは急速に、更に爆発的にさえ分解する傾向がある。従って、完全な溶融物を得るために必要以上に温度を上げないこと又は特に大規模ではない、本発明の方法では、爆発性のスピロピランを使用しないことに相当な注意を払うべきである。本発明の方法での使用に適したスピロピランは、例えば、それらが溶融して分解の挙動が見られるまで少量のスピロピランを安全に加熱することによって、容易に検知し且つ選択することができる。

10

【0014】

上のプロセス工程a)を実施するための有利な方式は、スピロピランが溶融するまでこれを加熱すること、即ち、通常140~200、特に150~190の範囲である、その融点よりも、例えば、わずかに2、5又は10上回るまでスピロピランを加熱することである。有利には、加熱は、溶融が完了するまで、即ち、全てのスピロピランが溶融するまで継続させるが、特許権保護の無効化を避けるために、それぞれの請求項は、実質的な部分のみ、例えば、0、20、30、40、50、60、70、80又は90パーセント(%)のスピロピランが溶融した、そのプロセスの改変をも含む。

20

【0015】

凝固したスピロピランは透明な形態である。

【0016】

凝固物は結晶又は半非晶質である。用語「半非晶質」とは、本明細書では非晶質構造と結晶構造の中間の構造を有するスピロピランを意味する。

20

【0017】

冷却するとは、例えば、室温又は室温より低い温度への冷却を意味し、且つ衝撃冷却をも含む。衝撃冷却は、有利には溶融物を、固体の二酸化炭素(ドライアイス又は雪状炭酸とも呼ばれる)上に又は溶融物が通常とても小さい部分に分かれる液体窒素中にブーリングすることによって実施する。

30

【0018】

溶融は、いずれかの熱伝達の方法を用いて実施される。例えば、溶融物は、油浴を使用する加熱によって、溶融押出によって、照射、例えば、NIR/IIR照射によって、熱風技術を用いる加熱、低温プラズマを用いる加熱などによって形成される。

【0019】

短時間の加熱処理が、スピロピランの分解を避けるために好ましい。

【0020】

インク用のポリマーバインダーとして、インクで使用されることが知られた全てのポリマー、例えば、ホモポリマー、コポリマー(ランダム又はブロックコポリマー)又はそれらの混合物、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸のポリマー、アクリレート又はメタクリレート(例えば、メチルアクリレート又はメチルメタクリレート)、スチレン、アクリルアミド、ビニルアセテート、ビニルアルコール、塩化ビニル、ポリウレタン、ニトロセルロース、カルボキシメチルセルロースが挙げられる。水溶性又は水分散性のアクリルポリマーが有利である。従ってバインダーは有利にはアクリルバインダーである。

40

【0021】

インクは、泡立ちを低減するための種々の添加剤、顔料の分散液、レオロジー改質剤、及びスリップ剤を含有する。

【0022】

50

インクは、インクの全質量を基準として、1～20質量%、有利には1.5～20質量%、2～20質量%、3～20質量%の全含有量のスピロピランを含む。

【0023】

スピロピランが分散したインク組成物は、従来から公知の種々の方法を利用して製造することができる。例えば、該組成物は、各成分(バインダー、添加剤、スピロピラン粉末)をブレンドし、混合し且つ溶解機などの攪拌機によって攪拌するか又は混合し且つボルミルによってそれらを破碎することによって容易に得られる。

【0024】

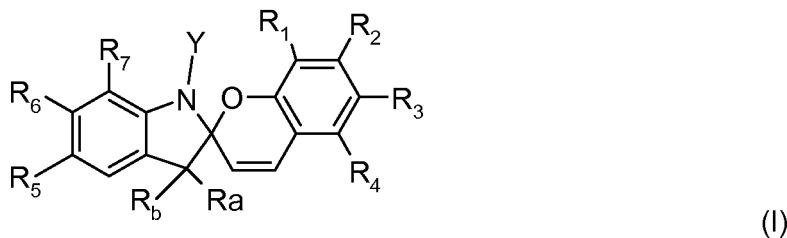
スピロピラン化合物は、例えば、WO2008/083925A1号又はWO2005075978A2号(Fresh point)に開示されたスピロピラン(その製造方法を含む)、又は2008年5月21日に出願された欧州出願のEP08156605号(Ciba)(2009年5月11日に出願されたPCT/EP2009/05564号に対応し、WO2009141237A1号として刊行された)に開示されたスピロピランであり、これらの刊行物の全てが本明細書に援用されている。

10

【0025】

これは特に式I:

【化1】



20

(式中、

R₁は水素、-C₁-C₁₈アルコキシ、-C₁-C₁₈アルキルチオ、ハロゲン、-C₁-C₁₈アルキル、-NO₂又は有利にはフェニルのような、フェニル基であり;

R₂は水素、-C₁-C₁₈アルコキシ又はNO₂であり;

R₃はNO₂又はハロゲンであり;

R₄は水素、-C₁-C₁₈アルコキシ又はハロゲンであり;

R₅は水素、ハロゲン、-C₁-C₁₈アルコキシ、-COOH、-COO-C₁-C₁₈アルキル、-CF₃又はフェニルであり;

R₆は水素であるか又はR₆及びR₇が一緒になってフェニル環を形成し;

R₇が水素であり;

R_aが水素又は-C₁-C₆アルキルであり;

R_bが水素又は-C₁-C₆アルキルであるか、又はR_aと一緒に5-6員環を形成し;

Yはフェニル又はベンジルであり、その際、フェニル又はベンジル基はNO₂、フッ素、臭素、塩素、CF₃又はフェニル群から選択される1つ以上の基によって置換されてよく且つアニールされたベンゾ環を有してよい、又は

Yは-CH₂-COO-C₁-C₁₈アルキル又は-CH₂-COOH又は-CH₂-CO-N(R₁₀)-R₉; 又は-CH₂-CO-N(R₁₀)-L-N(R₁₀)CO-CH₂-であり; その際、

R₉は水素、C₁-C₁₈アルキル、フェニル、メシチルであるか、又はハロゲン、-CF₃、C₁-C₆アルキル、-C₁-C₆アルコキシ、カルボキシ、-COO-C₁-C₆アルキル、-S-フェニル又は-CO-フェニルによって1回又は2回以上置換されたフェニルであり;

R₁₀は水素、C₁-C₁₈アルキルであり;

Lは1,3フェニレン又は1,4フェニレンであり、その際、フェニレンリンカーは任意にハロゲン、-CF₃、C₁-C₁₈アルキル、-C₁-C₁₈アルコキシ、カルボキシ、-COO-C₁-C₁₈アルキル、-CONH₂、-CON(C₁-C₁₈アルキル)

30

40

50

₂、ニトロによって1回又は2回以上置換されるか；又はLはナフタレン、ビフェニレン又はフェニレン-O-フェニレンであり、その際、ナフタレン、ビフェニレン又はフェニレン-O-フェニレンリンカーは任意にハロゲン、-CF₃、C₁-C₁₈アルキル、-C₁-C₁₈アルコキシ、カルボキシ、-COO-C₁-C₁₈アルキル、-CONH₂、-CON(C₁-C₁₈アルキル)₂、ニトロによって1回又は2回以上置換される)のスピロピラン誘導体である。

【0026】

フェニル又はベンジルYはナフチル又はナフチルメチルである。有利には、Yはアニールされたベンゾ環を有していない。

【0027】

有利な選択

有利なものは、式Iで示され、その式中、

R₁は水素、-C₁-C₁₈アルコキシ、-C₁-C₁₈アルキルチオ、ハロゲン、-C₁-C₁₈アルキル又は-NO₂であり；

R₂は水素又は-C₁-C₁₈アルコキシであり；

R₃はNO₂又はハロゲンであり；

R₄は水素、-C₁-C₁₈アルコキシ又はハロゲンであり；

R₅は水素、ハロゲン、-C₁-C₁₈アルコキシ、-COOH、-COO-C₁-C₁₈アルキル、-CF₃又はフェニルであり；

R₆は水素であるか又はR₆及びR₇が一緒にになってフェニル環を形成し；

R₇が水素であり；

R_aが水素又は-C₁-C₆アルキルであり；

R_bが水素又は-C₁-C₆アルキルであるか、又はR_aと一緒に5-6員環を形成し；

Yはフェニル又はベンジルであり、その際、フェニル又はベンジル基はフッ素、臭素、塩素、CF₃又はフェニルから選択される1つ以上の基によって置換されてよく又はYは-CH₂-COO-C₁-C₁₈アルキル又は-CH₂-COOH又は-CH₂-C(O-N(R₁₀))-R₉；又は-CH₂-CO-N(R₁₀)-L-N(R₁₀)CO-CH₂-であり；その際、

R₉は水素、C₁-C₁₈アルキル、フェニル、メチルであるか、又はハロゲン、-CF₃、C₁-C₆アルキル、-C₁-C₆アルコキシ、カルボキシ、-COO-C₁-C₆アルキル、-S-フェニル又は-CO-フェニルによって1回又は2回以上置換されたフェニルであり；

R₁₀は水素、C₁-C₁₈アルキルであり；

Lは1,3フェニレン又は1,4フェニレンであり、その際、フェニレンリンカーは任意にハロゲン、-CF₃、C₁-C₁₈アルキル、-C₁-C₁₈アルコキシ、カルボキシ、-COO-C₁-C₁₈アルキル、-CONH₂、-CON(C₁-C₁₈アルキル)₂、ニトロによって1回又は2回以上置換されるか；又はLはナフタレン、ビフェニレン又はフェニレン-O-フェニレンであり、その際、ナフタレン、ビフェニレン又はフェニレン-O-フェニレンリンカーは任意にハロゲン、-CF₃、C₁-C₁₈アルキル、-C₁-C₁₈アルコキシ、カルボキシ、-COO-C₁-C₁₈アルキル、-CONH₂、-CON(C₁-C₁₈アルキル)₂、ニトロによって1回又は2回以上置換される、化合物である。

【0028】

有利なものは、式Iで示され、その式中、

Yは

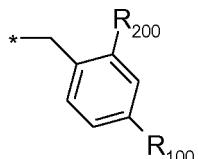
10

20

30

40

【化2】



であり、

R₁ は C₁ - C₆ アルコキシ、有利にはメトキシであり、

R₂ は水素であり、

R₃ は NO₂ であり、

R₄ は水素であり、

R₅ は水素又は C₁ - C₆ アルコキシであり、

R₆ は水素であり、

R₇ は水素であり、

R_a はメチルであり、

R_b はメチルであり、

R₁₀₀ は NO₂、臭素、フッ素又は CF₃ であり、有利には臭素、フッ素又は CF₃ であり、

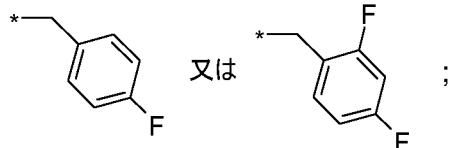
R₂₀₀ は水素又はフッ素である、化合物である。

【0029】

特に有利なものは、式 I で示され、その式中、

Y は、特に 4 - ニトロ - ベンジルのような、ニトロ - ベンジルであるか、又は

【化3】



であり；

有利には Y は 4 - フルオロ - ベンジル又は 2, 4 - ジフルオロ - ベンジルであり、

R₁ はメトキシであり、

R₂ は水素であり、

R₃ は NO₂ であり、

R₄ は水素であり、

R₅ は水素であり、

R₆ は水素であり、

R₇ は水素であり、

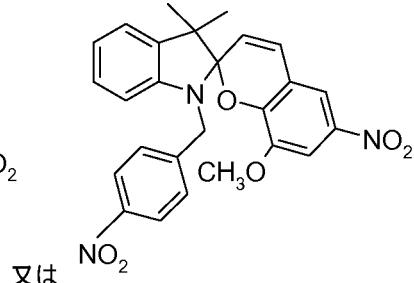
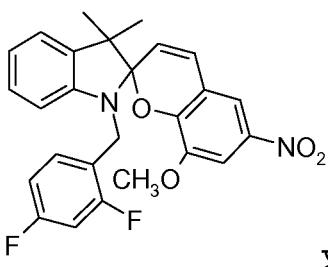
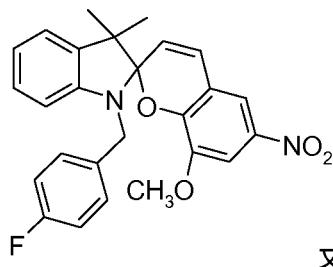
R_a はメチルであり、

R_b はメチルである、化合物である。

【0030】

有利な化合物は以下の式を有する：

【化4】



30

40

50

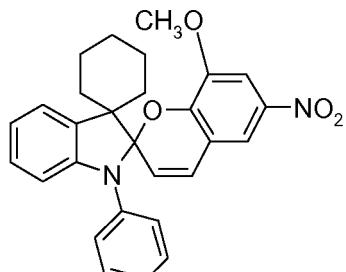
【0031】

スピロピラン化合物は、溶融し且つ室温への冷却によって再凝固する。再凝固したスピロピランは容易にインク配合物中に分散することができる。粉碎時間は、溶融していないスピロピランと比較して5倍削減される。インク配合物のUV照射による曝露時間は、溶融していないスピロピランを含有するインク配合物と比較して、(約4~40%、有利には4~10%)少ない。

【0032】

更に有利なものは、式Iで示され、その式中、R_a及びR_bは一緒にになってヘキシレン環を形成し、Yはフェニルであり、R₁はメトキシであり、R₂は水素であり、R₃は二トロであり、R₄は水素であり、R₅は水素であり、R₆は水素であり、R₇は水素である、化合物である。この有利な化合物は以下の式を有する：

【化5】



MH1188

10

20

【0033】

更に有利なものは式Iで示され、
その式中、Yは-C₆H₄-CORであり、
R₁はC₁-C₆アルコキシ、C₁-C₆アルキルチオ、又は特にフェニルのような、フェニル基であり、有利にはR₁はC₁-C₆アルコキシ又はC₁-C₆アルキルチオであり、

Rは-C₁-C₆アルコキシ又は-NHR₉であり、その際、R₉はフェニルであるか、又はハロゲン、-CF₃、C₁-C₆アルキル、-C₁-C₆アルコキシ、-S-フェニル又は-CO-フェニルによって1回又は2回以上置換されたフェニルであり、

30

R₂は水素であり、

R₃はNO₂であり、

R₄は水素であり、

R₅は水素であり、

R₆は水素であり、

R₇は水素であり、

R_aはメチルであり、且つ

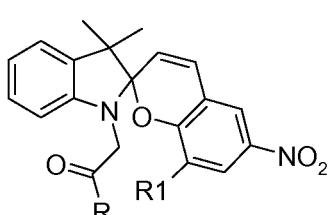
R_bはメチルである、化合物である。

【0034】

これらの化合物は以下の式Iaによって表すことができる：

【化6】

40

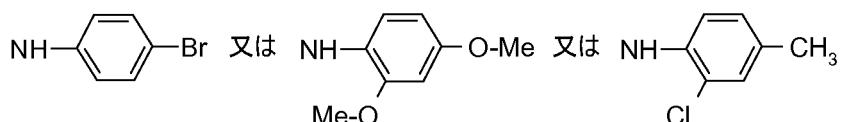


【0035】

特に有利なものは式Iaで示され、その式中、R₁はメトキシ又はエトキシであり、Rは

50

【化7】



である、更なる化合物である。

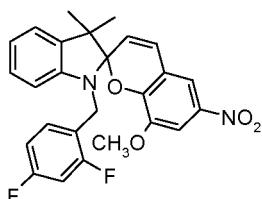
【0036】

実施例

実施例1：溶融

1 g の 1' - (2, 4 - ジフルオロベンジル), 3', 3' - ジメチル - 6 - ニトロ - 10
8 - メトキシ (2 H - 1 - ベンゾピラン - 2, 2' - 2 H - インドール) (L F 3 2 3 3
)

【化8】



を、ガラス管において 160 で 5 分間加熱する。溶融した塊を室温に冷却して微粉碎する。次に粉末を、遊星ミル (Fritsch GmbH から入手可能な、Planetary Fritsch Pulverisette 7) を使用して水性ベースの基本インク配合物に添加して印刷インクを得る。

【0037】

基本インク配合物を以下に記載する。

【0038】

印刷インクを次いでワイパーを使用して紙に適用する。膜厚は約 12 μm である。得られたラベルを UV 光を用いて活性化する。

【0039】

以下の表は、本発明による溶融し且つ再凝固したスピロピランは、溶融していないスピロピランと同じ色の濃さに到達するために、わずか 1 / 10 の UV 線量しか必要としないことを示す。照射時間は 2 秒から 0.2 秒に削減される。

【0040】

本テキストで使用される値 L、a 及び b は、CIE 色空間の座標 L*、a* 及び b* の非公式の略語であり、ハンター値 L、a 及び b と混同してはならない。L (及び L*) は CIE 色空間の明度軸を規定しており、ここで 0 は黒を意味し、100 は白を意味し； a (及び a*) は赤 - 緑の軸 (正の値は赤であり、負の値は緑であり、0 は中点である) 上の配置を規定し； 且つ b (及び b*) は青 - 黄の軸 (正の値は黄色であり、負の値は青であり、0 は中点である) 上の配置を規定する。

【0041】

溶融していない及び溶融したスピロピランの開始明度 (荷電していない) は、溶融プロセスの間の軽微な変色のためにわずかに異なっている。

【表1】

溶融していない2秒の活性化：

	L	a	b
未荷電	86.74	-0.14	4.27
荷電	44.6	-0.54	-38.43

溶融した0.2秒の活性化：

	L	a	b
未荷電	81.84	1.51	1.33
荷電	42.36	-4.94	-42.01

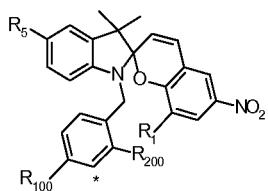
【0042】

漂白挙動は両方の生成物について同じである。

【0043】

ベンジル基Yを有する以下のスピロピランを実施例1に記載されたのと同じように処理する。

【化9】



10

【表2】

実験番号	R ₁₀₀	R ₂₀₀	R ₁	R ₅	溶融温度 (°C)	溶融時間 (分)	UV照射への 曝露時間 (秒)	L値
LF3206	Br	H	OMe**	H	-	-	10	53
					195	1	4	34
LF3391	H	H	OMe	H	-	-	10	41
					170	1	4	29
LF2923	*	H	OMe	H	-	-	10	56
					170	5	4	38
LF2807	F	H	OMe	H	-	-	10	39
					155	1	0.4	39
FP152	CF ₃	H	OMe	H	-	-	10	27
					160	5	10	11
FP258	CF ₃	H	OMe	OMe	-	-	10	44
					160	5	10	16
FP220	I	H	OMe	H	-	-	10	37
					185	5	10	22

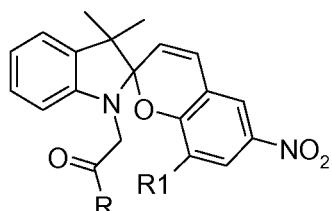
* LF2923は置換基R₁₀₀を有するC原子及び上記式中*でマークされたC原子にアニールされたベンゾ環を有する。

** OMeはメトキシ、即ち、OCH₃を意味する。

【0044】

エステル基又はアミド基Yを有する以下のスピロピランを実施例1に記載されたのと同じように処理する。

【化10】

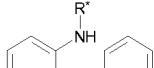
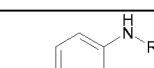
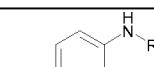
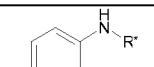
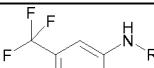
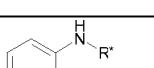


40

20

30

【表3】

実験番号	R	R ₁	溶融温度 (°C)	溶融時間 (分)	UV照射への 曝露時間 (秒)	L値
LF3721	-OCH(CH ₃) ₂	OMe (OCH ₃)	-	-	10	31
			150	5	4	14
LF3471		OMe	-	-	10	67
			190	1	4	40
LF3838		OMe	-	-	10	63
			180	1	4	38
LF3847		OMe	-	-	10	85
			180	1	10	50
LF4001		OMe	-	-	10	77
			180	1	1	44
LF3849		OMe	-	-	10	69
			180	1	1	40
LF4005		OMe	-	-	10	68
			180	1	1	35
LF4009		OMe	-	-	10	77
			180	1	10	43
LF3550		OMe	-	-	10	73
			180	1	4	44

10

20

30

【表4】

実験番号	R	R ₁	溶融温度 (°C)	溶融時間 (分)	UV照射への 曝露時間 (秒)	L値
LF4022		OMe	-	-	10	70
			180	1	1	32
LF4026		OMe	-	-	10	71
			180	1	10	38
LF4032	-OCH(CH ₃) ₂	OEt**	-	-	10	82
			180	1	10	55
LF4033	-OCH(CH ₃) ₂	SMe***	-	-	10	50
			180	1	1	32
LF4035		OEt**	-	-	10	76
			180	1	1	42
LF4028		OMe	-	-	10	76
			180	1	4	59
LF4021		OMe	-	-	10	74
			180	1	4	61

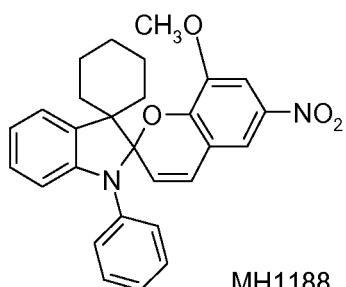
R* はスピロピラン分子の残りの部分への結合を形成する自由原子価の位置を示す。

** OEt = エトキシ = -O-CH₂-CH₃ *** SMe = メチルチオ = -S-CH₃

【0045】

以下のスピロピラン化合物を実施例1に記載されたのと同じように処理する。

【化11】



10

20

30

40

【表5】

溶融していない3秒の活性化

	L	a	b
未荷電	88.2	0.57	1.03
荷電	63.6	1.05	1.8

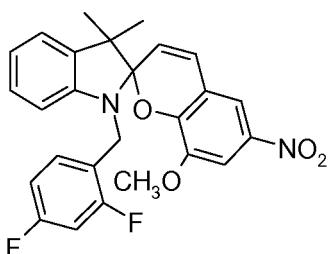
溶融した0.3秒の活性化

	L	a	b
	83.6	1.02	2.1
	44.17	-36.96	-30.53

【0046】

以下のスピロピラン化合物

【化12】



をガラス管中で171℃で5分間溶融し、実施例1に従って更に処理する。

【表6】

10

溶融していない2秒の活性化 溶融した0.2秒の活性化

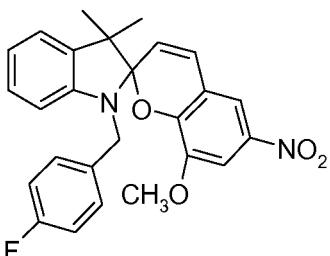
	L	a	b	L	a	b
未荷電	86.74	-0.14	4.27	81.84	1.51	1.33
荷電	44.6	-0.54	-38.43	42.36	-4.94	-42.01

【0047】

Collin Teachline押出機E20Tを160℃に加熱する。押出機に500g以下のスピロピラン(LF2807)

【化13】

20



を装入し、25分以内に押出した。

【0048】

スピロピランを押出プロセスの間に溶融して高粘着性の液体として押し出し、次いで該液体を冷却する。ガラス質の板を形成する。この板を破碎し、これを水性ベースの基本インク配合物に遊星ミル(Fritsch GmbHから入手可能な、Planetary Fritsch Pulverisette 7)を用いて添加し、印刷インクを得る。

30

【表7】

30

溶融した2秒の活性化

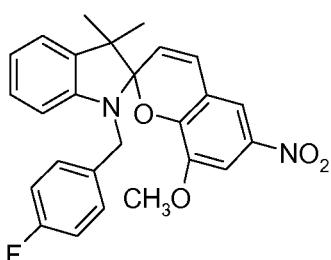
	L	a	b
未荷電	89.7	-0.77	2.7
荷電	29.97	-0.57	-36.95

40

【0049】

3g以下のスピロピラン

【化14】



50

をマイクロ波（800W）中で2分間溶融する。溶融した塊を室温に冷却して微粉碎する。次に粉末を、遊星ミル（Fritsch GmbHから入手可能な、Planetary Fritsch Pulverisette 7）を使用して水性ベースの基本インク配合物に添加し、印刷インクを得る。

【表8】

溶融した2秒の活性化

	L	a	b
未荷電	92.7	-0.58	1.8
荷電	33.4	-0.62	-36.73

10

【0050】

10%のスピロピランを含有する水ベースの印刷インク（TTI）の製造

工程1：基本印刷インク

20gのGlascol（登録商標）LS-16（Ciba AG）（水性溶液中のアクリルコポリマー）

20gのJoncryl（登録商標）74（BASF AG）

0.25gの消泡剤としてのTEGO（登録商標）Foamex 845（Evonik Industries AG）

工程2：TTI印刷インクの製造：

1gのスピロピラン（TTI）

9gの基本印刷インク

35gの0.7~0.9mmの直径を有する酸化ジルコニウム製ボール

20

遊星ミル（Fritsch GmbHから入手可能な、Planetary Fritsch Pulverisette 7、ドイツ）を使用して650rpm（1分間当たりの回転数）で15分間粉碎する。

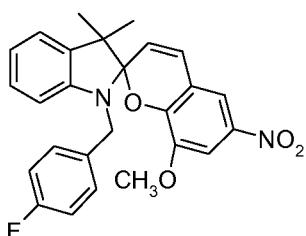
印刷インクを一晩置いてボールを分離する。

【0051】

実施例2：分散

原料、即ち、結晶質の粉碎していない式

【化15】



30

の化合物を、（溶融工程前に）上述の通常の分散方法に従って、即ち、遊星ミル（Fritsch GmbHから入手可能な、Planetary Fritsch Pulverisette 7、ドイツ）を使用して上述の基本印刷インク配合物中に分散させ、1分間当たり650回転（rpm）で粉碎して、色の特性（特にL値 発色）を5分、15分及び30分の分散時間後に確認する。UV光による照射後の発色（実施例3を参照のこと）は不良で且つ非常に遅い。

【表9】

	L	a	b
未荷電	93.84	-1	2.75
5' 分散液	73.79	-4.65	-4.25
15' 分散液	63.79	-8.72	-12.72
30' 分散液	59.24	-7.34	-10

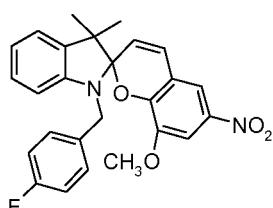
10

20

【0052】

同じ化合物

【化16】



30

も、溶融工程後に通常の分散方法に従って分散させ、色の特性（特にL値 発色）を5分、15分及び30分の分散時間後に確認する。UV光による照射後の発色（実施例3を参照のこと）は、非常に高くて一定のL値が既にほんの5分の処理時間（分散時間）後に得られることを示す。

【表10】

	L	a	b
未荷電	91.77	-0.83	1.89
5' 分散液	22	2.17	-39.47
15' 分散液	21.74	2.83	-40.97
30' 分散液	22.94	-1.97	-37.93

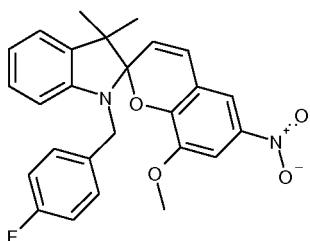
40

【0053】

実施例3：結晶質の粉碎し且つ溶融したLF2807の色の濃さの比較

以下の構造を有する結晶質のLF2807(WO2008/083925A1号の第19頁に記載された)の合成：

【化17】



工程1) 2, 3, 3 - トリメチルインドレニン (5.0 g、31.4ミリモル) 及び4 - フルオロベンジルブロミド (3.0 g、15.7ミリモル) のトルエン溶液30m1を80~85℃で一晩攪拌する。混合物を室温に冷却し、ガラスフィルターによって濾過し、ジエチルエーテルで洗い、減圧下で乾燥させる。粗生成物をCH₂Cl₂中に溶解し、攪拌下で5%の水性NaOHで30分間処理する。有機相を分離し、Na₂SO₄で乾燥し、ヘキサン - CH₂Cl₂の体積当たりの等量で短いアルミナカラムに通し、蒸発させて相当する遊離塩基を生じさせ、これを直ちに数滴のトリエチルアミンを含有するエタノール10m1中に溶かす。

10

【0054】

工程2) 1-(4' - フルオロベンジル) - 3, 3 - ジメチル - 2 - メチレン - インドリン (2.7 g、10.0ミリモル) 及び2 - ヒドロキシ - 3 - メトキシ - 5 - ニトロベンズアルデヒド (3.6 g、13.0ミリモル) の溶液を、エタノール25m1中で2時間還流し、室温に冷却し、濾過し、1%トリエチルアミン(水中)で完全に粉碎し、水で洗い、エタノールから結晶化し、減圧下で乾燥して結晶LF2807を得る。

20

【0055】

色の濃さの比較：

(A)：結晶LF2807を、標準テフロン製ディスク攪拌機(100 rpm)を使用して、上述の基本印刷インク中で5%の装入で10分間攪拌する。

(B) 結晶LF2807を分散させ、酸化ジルコニウムビーズ(650 rpm)を有するパールミル(微粉碎機)を使用して上述の印刷インク中で5%の装入で10分間粉碎する。

30

(C) 結晶LF2807を溶融し、再凝固し、分散させ且つ酸化ジルコニウムビーズ(650 rpm)を有するパールミル(微粉碎機)を使用して上述の印刷インク中で1%の装入で10分間粉碎する。

【0056】

全ての製造されたインクを、#2ドクターブレードを使用して紙の上に引くと、約12μmのインク厚さ(湿潤)が得られる。その後、この印刷を以下の表に明記したように365nmのUV光で1秒又は10秒間荷電し、色度計を使用して色を測定する。

30

【0057】

以下の結果が得られる：

【表11】

実験	出発L値	荷電	荷電後のL値	色の濃さ(およそ)
A	96	10秒	91	極めて低い
B	87	1秒	45	100%, 比較
C	85	1秒	46	~500%

40

【0058】

上で分かる通り、パールミル中の同一の処理による印刷インク中の分散後に、溶融し、再凝固し且つ粉碎したLF2807(実験C)は、実験Cの活性材料の濃度が5倍高いという事実にもかかわらず、溶融していない粉碎したLF2807(実験B)とほぼ同

50

じ L 値を示す。従つて、溶融し、再凝固し且つ粉碎した LF2807 の色の濃さは、色の濃さが 100 % に設定されている溶融していない粉碎した LF2807 と比べて 500 % である。粉碎していないが、印刷インク中で攪拌されただけの結晶 LF2807 の色の濃さは極めて低い。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/067825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D11/00 C07D491/107 C09K9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D C07D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 633 109 A (JENNINGS CAROL A [CA] ET AL) 27 May 1997 (1997-05-27) columns 16-37; examples	1,3-8
X	-----	2,9,10
A	EP 1 260 560 A (XEROX CORP [US]) 27 November 2002 (2002-11-27) examples	1,3-8
X	-----	2,9,10
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 February 2010	10/03/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patenlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ellrich, Klaus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/067825

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GALBERTSHTAM M A ET AL: "Photochromic properties of some N-substituted 3,3-dimethyl-6'-nitro-indoline-2-spiro-2'-2H-chromenes" CHEMISTRY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS (A TRANSLATION OF KHIMIYAGETEROTSIKLICHESKIKH SOEDINENII), PLENUM PRESS CO., NEW YORK, NY, US, vol. 13, 1 January 1977 (1977-01-01), pages 1309-1313, XP002496051 ISSN: 0009-3122 the whole document -----	1-8
X	JONATHAN FILLEY ET AL: "Magnesium and calcium chelation by a bis-spiropyran" JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY, A: CHEMISTRY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 117, 1 January 1998 (1998-01-01), pages 193-198, XP002496058 ISSN: 1010-6030 the whole document -----	9,10
A	JONATHAN FILLEY ET AL: "Magnesium and calcium chelation by a bis-spiropyran" JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY, A: CHEMISTRY, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 117, 1 January 1998 (1998-01-01), pages 193-198, XP002496058 ISSN: 1010-6030 the whole document -----	1
X	GUGAVA M T ET AL: "Study of photochromic properties of some spirochromenes by means of IR spectra" IZVESTIJA AKADEMII NAUK GRUZINSKOJ SSR = PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE GEORGIAN SSR,, vol. 8, no. 4, 1 January 1982 (1982-01-01), pages 288-293, XP009122670 ISSN: 0132-6074 the whole document -----	9,10
A	GUGAVA M T ET AL: "Study of photochromic properties of some spirochromenes by means of IR spectra" IZVESTIJA AKADEMII NAUK GRUZINSKOJ SSR = PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE GEORGIAN SSR,, vol. 8, no. 4, 1 January 1982 (1982-01-01), pages 288-293, XP009122670 ISSN: 0132-6074 the whole document -----	2,9,10
X	PANTSYRNYI V I ET AL: "Preparation of spiropyrans based on 3- formylsalicylic acid derivatives" HIMIA GETEROSCIKLICESKIH SOEDINENIJ - CHEMISTRY OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS, LATVIJSKIJ INSTITUT ORGANICESKOGO SINTEZA, RIGA, LV, vol. 7, no. 1, 1 January 1971 (1971-01-01), page 134, XP002545310 ISSN: 0132-6244 the whole document -----	1,3-8
X	US 3 999 989 A (ONO HISATAKE ET AL) 28 December 1976 (1976-12-28) columns 2-8; claims 1,9 -----	9,10
A	US 3 999 989 A (ONO HISATAKE ET AL) 28 December 1976 (1976-12-28) columns 2-8; claims 1,9 -----	2,9,10
		1,3-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/067825

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5633109	A 27-05-1997	NONE		
EP 1260560	A 27-11-2002	JP	4126194 B2	30-07-2008
		JP	2003020430 A	24-01-2003
		US	2003002132 A1	02-01-2003
US 3999989	A 28-12-1976	DE	2162771 A1	06-07-1972
		FR	2118740 A5	28-07-1972
		GB	1374437 A	20-11-1974
		JP	49013354 B	30-03-1974

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S,K,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(74) 代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74) 代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74) 代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74) 代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74) 代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72) 発明者 マーク モレ

フランス国 ヴィラジュ - ヌフ リュ ド ラ ピラミド 8

(72) 発明者 マクス ヒューギン

スイス国 リューネンベアク ツィールヴェーク 256

(72) 発明者 トーマス ライマン

スイス国 ズィセルン ボーデンアッカーシュトラーセ 15デー

(72) 発明者 レオンハート ファイラー

ドイツ連邦共和国 ビンツエン エトリンガーブリック 6

(72) 発明者 ブルーノ インデアビツィン

フランス国 ブーウィラー リュ ド フェレット 2

(72) 発明者 アンドレ フクス

ドイツ連邦共和国 シュリーンゲン - オーベレゲネン イム キルシュガーテン 19

F ターム(参考) 4C050 AA04 AA07 BB04 CC18 EE01 FF04 GG01 HH01

4J039 AD10 BC12 BC31 BC33 BC50 BC65 BC72 BC73 BC78 BE01

BE02 CA03 CA06